

(54) INK COMPOSITION

(11) 2-29472 (A) (43) 31.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-179122 (22) 20.7.1988
 (71) RICOH CO LTD (72) KAKUJI MURAKAMI(1)
 (51) Int. Cl.⁵ C09D11/00

PURPOSE: To obtain an ink composition which can give an image of a high density and a high water resistance and has a marked electroviscous effect by dispersing or suspending dielectrically polarizable polymer particles dyed with a reactive dye in an insulating liquid.

CONSTITUTION: This ink composition is obtained by dispersing or suspending dielectrically polarizable polymer particles (e.g., cellulose powder) which can be dyed with a reactive dye (a colored compound having a functional group through which a covalent bond can be formed between the dyed piece and the dye by a chemical reaction with the dyed piece, for example, C.I. Reactive Yellow 1-71 or C.I. Reactive Red 1-115) in an insulating liquid of an electrical resistance $\geq 10^5 \Omega \text{cm}$ (e.g., bromonaphthalene). This ink composition can give a high-density, water-resistant image and can give a marked electroviscous effect as compared with those of other ink compositions.

(54) INK COMPOSITION HAVING ELECTRICALLY VARIABLE VISCOSITY

(11) 2-29473 (A) (43) 31.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-178220 (22) 19.7.1988
 (71) RICOH CO LTD (72) KAKUJI MURAKAMI(2)
 (51) Int. Cl.⁵ C09D11/02

PURPOSE: To obtain the title composition which can give a colored clear nonblotting high-density image by dispersing or suspending dielectrically polarizable particles of a specified diameter, to which a pigment of a specified solubility in a liquid medium of a specified electrical resistance is adhered, in said medium.

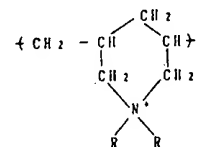
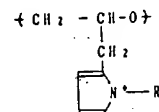
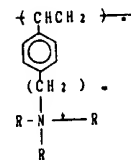
CONSTITUTION: In a liquid medium of an electrical resistance $\geq 10^5 \Omega \text{cm}$ (e.g., bromonaphthalene), dielectrically polarizable particles (e.g., silica gel) are dispersed or suspended, said particles containing an adhered or adsorbed dye of a solubility in said medium $\leq 5 \text{g/l}$ (e.g., an acid dye such as C.I. Acid Yellow 17, a direct dye such as Direct Red 23 or a basic dye such as C.I. Basic Blue). This ink composition has an electrically variable viscosity and can give a high-density nonblotting clear image.

(54) INK COMPOSITION

(11) 2-29474 (A) (43) 31.1.1990 (19) JP
 (21) Appl. No. 63-178221 (22) 19.7.1988
 (71) RICOH CO LTD (72) KAKUJI MURAKAMI(1)
 (51) Int. Cl.⁵ C09D11/02

PURPOSE: To obtain an ink composition whose flow can be controlled by applying an electric field thereto and which can give an image which is nonblotting and has a high density and excellent water resistance by dispersing particles based on a dielectrically polarizable polymeric compound dyed with a specified dye in an insulating liquid.

CONSTITUTION: Particles based on a polymeric compound formed by dyeing a dielectrically polarized polymeric compound having an ionic group [e.g., an anionic polymer having anionic groups such as $\text{-SO}_3\text{M}$, -OM or -SM ; or a cationic polymer having a prim. to quat. amine, ammonium groups or a heterocyclic structure (e.g., formula I, II or III)] with a dye having a polarity different from that of the ionic group (a basic dye is used for the above anionic polymeric compound and an anionic dye is used for a cationic polymeric compound) are dispersed or suspended in an insulating liquid (e.g., bromonaphthalene) of an electrical resistance $\geq 10^5 \Omega \text{cm}$, thus giving an ink composition whose flow can be controlled by the application of an electric field thereto and can give a nonblotting image having high density and excellent water resistance.



⑫ 公開特許公報(A) 平2-29472

⑤ Int. Cl.³

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成2年(1990)1月31日

C 09 D 11/00

PSZ A

7038-4 J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑭ 発明の名称 インク組成物

⑯ 特 願 昭63-179122

⑰ 出 願 昭63(1988)7月20日

⑱ 発 明 者 村 上 格 二 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑲ 発 明 者 永 井 希 世 文 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内
 ⑳ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号
 ㉑ 代 理 人 弁 理 士 小 松 秀 岳 外2名

明 細 書

1. 発 明 の 名 称

インク組成物

2. 特 許 請 求 の 範 囲

反応性染料で染色され、かつ、誘電分極をする高分子重合体粒子が、電気抵抗が $10^5 \Omega \text{cm}$ 以上の絶縁性液体に分散または懸濁していることを特徴とするインク組成物。

3. 発 明 の 詳 細 な 説 明

〔産業上の利用分野〕

本発明はインクに電界を印加することによって、そのインクの流れを制御できるインクジェット印字方法に用いるのに適するインク組成物であって、電氣的にインクの流出を制御しようとする筆記用具にも応用できるものである。

〔従来の技術〕

特定の材料から構成される粒子を液媒体に懸濁させた懸濁液であって、電界によって粘度が変化する効果(電気粘性効果)を有する液体はこの出願前公知であるが(例えば米国特許第

2417850、同2661596、特開昭53-93186、ヨーロッパ特許第150994等)、それ等はクラッチ等の機械部品に用いるものでインクではない。

電気粘性効果を有する液体を記録技術に応用したものとして特公昭42-11315がある。これには電気粘性組成物としてカーボン粒子を懸濁させたものや液体に染料を溶解したものが使用できることが示されている。しかしながらカーボン粒子を用いても大きな電気粘性効果は得られず、かつその電気抵抗率が小さいため電界印加により著しく大きな電流が流れてしまうことがわかった。また液体に染料を溶解した記録液を用いると、得られる画像の濃度が低い画像にじみを生じるという欠点があることが判明した。これは電気粘性を有するインク組成物に用いる液体が一般のインクジェット記録に用いられている水性インクに比較して低い表面張力を有するためと考えられる。

〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は、インクに電界を印加した時に固化

または粘度増加することを利用し、画像信号に対応して印字ヘッドに印加する電界を制御することによりインクの流出を制御して画像を形成する印字方法に使用できるインク組成物であって、特に、低電界でも固化するインク組成物を提供しようとするものである。

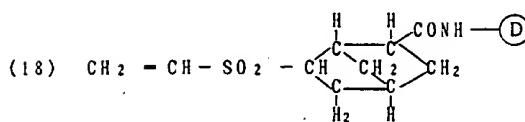
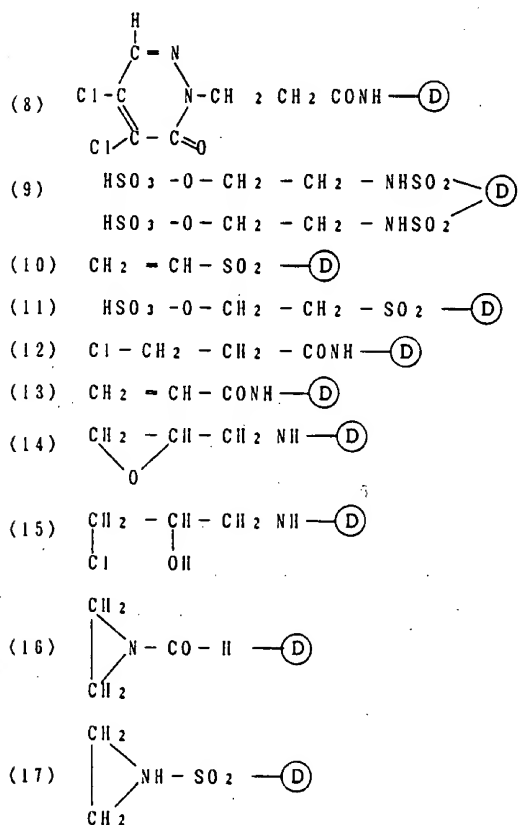
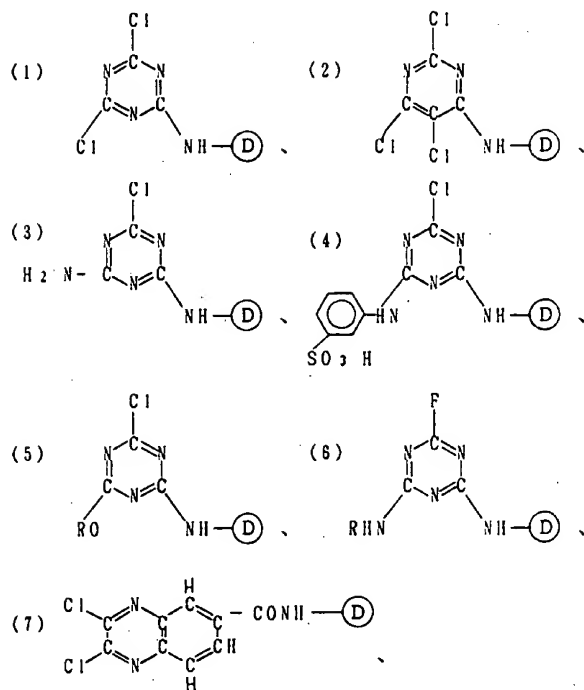
更に、形成された画像に滲みがなく、濃度が大で、かつ、耐水性に優れた画像を形成できるようなインク組成物を提供しようとするものである。

[課題を解決するための手段]

上記課題を解決するための本発明の構成は、反応性染料で染色され、かつ、誘電分極をする高分子重合体粒子が、電気抵抗が $10^5 \Omega \text{ cm}$ 以上の絶縁性液体に分散または懸濁しているインク組成物である。

ここで反応性染料とは被染色物と何らかの化学反応により被染色物と染料との間に共有結合を形成せしめる官能基を有する有色化合物のことである。

共有結合を生成せしめる官能基としては次のようなものが知られている。



ここで (D) は染料基本骨格

反応性染料の具体的な例としてはカラーインデックス中に反応染料として分類されるものがあり、より具体的な例として下記のような染料がある。

C.I.リアクティブ・イエロー 1~79

C.I.リアクティブ・オレンジ 1~60

C.I.リアクティブ・レッド 1~115

C.I.リアクティブ・バイオレット 1~22

C.I.リアクティブ・ブルー 1~101

C.I.リアクティブ・グリーン 1~18

C.I.リアクティブ・ブラウン 1~22

C.I.リアクティブ・ブラック 1~32

がある。これらの中の好ましい染料の例として

リアクティブ・イエロー 1, 5, 11, 13, 14, 20, 21,

22, 25, 40, 47, 51, 55, 65, 67,

リアクティブ・レッド 1, 14, 17, 25, 26, 32, 37,

44.46.55.60.66.74.79.96.

97、

リアクティブブルー1.2.7.14.15.23.32.35.

38.41.63.80.95、

リアクティブブラック3.4.7.11.12.17、

がある。

高分子重合体について説明すると、上記のような反応性染料と共有結合を形成するのは-OH、-NH-、-NH₂、-SH等の官能基であり、これらの官能基を有する高分子重合体を用いられる。高分子重合体に要求される他の条件としてインク組成の他の成分として用いられる液媒体に溶解しないことが必要である。

高分子重合体の具体例として、セルロース、デンプン、アルギン酸、ペクチン、カラゲナン、アガロース、カルボキシメチルセルロース、エチルセルロース、ポリビニルアルコール、ザンタンガム、ポリアミド、ポリエチレンイミン、酢酸セルロース、デキストリン、アルブミン、グロブリン、ポリビニルピロリドン等が挙げら

る。混合物、リグロイン、n-ヘキサン、n-ペンタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、アルキル化ナフタレン、ジフェニルメタン等の芳香族炭化水素、アニソール、フェネトール、メトキシトルエン、ジフェニルエーテル、ペラトロール等のエーテル類、シュウ酸ジエチル、マロン酸ジエチル、桂皮酸エチル、アビエチン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、酢酸ベンジル、フタル酸ブチル、モノアセチン、ジアセチン、トリアセチン、モノブチリン、リン酸トリメチル、リン酸トリフェニル、リン酸トリクレシル等のエステル類、四塩化炭素、ジクロロメタン、トリクロロエタン、テトラクロロエタン、ヘキサクロロエタン、トリクロロエチレン、テトラクロロエチレン、ジクロロプロパン、トリクロロプロパン、塩化ブチル、塩化ベンチル、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、トリクロロベンゼン、クロロトルエン、クロロナフタレン、プロモホルム、ジプロモエタン、テトラプロモ

エタン。これらの高分子重合体はそのままでも用いることができるが、適当な架橋剤により架橋したり、多価イオンを用いたりして不溶性の高分子重合体とすることが好ましい。

重合体粒子としては直径0.1~300 μ mのものを用いられるが、径が大きいとインクを吐出するためのノズルやスリットを目詰らせ易いし、得られる画像の透明性、色調が悪くなるから0.1~10 μ mの粒子を用いることが好ましい。

液媒体としては固有電気抵抗が $10^5 \Omega \text{cm}$ 以上の化合物が用いられる。固有電気抵抗が $10^5 \Omega \text{cm}$ より小さい化合物を用いると、電界を印加した時に液媒体を通じて流れる電流値が大きくなり過ぎて、熱が発生する、大きな容量の電源装置が必要となるといった問題が発生するばかりでなく、本質的に十分な電気粘性効果が発現されにくくなってしまう。

液媒体として使用できる化合物の具体例としては、石油エーテル、灯油、アイソパー等の商品名で市販されている精製された脂肪族炭化水

素、エタン、プロモベンゼン、ジプロモベンゼン、プロモナフタレン、ヘキサフルオロベンゼン、1,1'-ビス(プロモフェニル)エタン、ジクロロフェニル(クロロフェニル)メタン、ビス(フルオロフェニル)メタン等のジフェニルアルキルのハロゲン化物、クロロフェニル(プロモフェニル)スルフィド、フェニル(プロモフェニル)スルフィド等のジフェニルスルフィドのハロゲン化物、トリプロモフェニルエーテル、ジプロモフェニルエーテル等のジフェニルエーテルのハロゲン化物等を挙げることができる。

用いる液媒体に要求される特性として、沸点が高く蒸発が起りにくいこと、凝固点が低く寒冷地でも固化しないこと、化学的に安定であり変質しないこと、人体や環境へ害を与えないこと、分散又は懸濁される粒子とできる限り比重が一致していて、粒子の沈降が生じないこと等がある。実使用においてはこれら特性の全てを満たすことは困難であり、応用面からこれらの特性の中で特に重要なものを考慮して選択する

ことができる。

本発明は上記の粒子を例示した染料で着色したものを液媒体に分散又は懸濁せしめたものであるが、目的に応じ添加物を加えることができる。例えば分散安定性を向上するために、下記のような界面活性剤を加えることができる。

ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルエステル類、ポリオキシエチレンアルキルソルビタンエステル類、ポリオキシエチレンアルキルアミン類、グリセリン脂肪酸エステル、ソルビタン脂肪酸エステル類、プロピレングリコール脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレングリコール脂肪酸エステル類等のノニオン系界面活性剤；アルキル硫酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸液、アルキルベンゼンスルホン酸塩類、N-アシルアミノ酸塩類、アルキルスルホコハク酸塩類、アルキルリン酸塩類等の陰イオン系界面活性剤；

の水に懸濁し、再度濾別した。

リアクティブ・ブルー14の2%水溶液200部に得られた粒子4部を投入した後5部の水酸化ナトリウムを投入して攪拌を3時間行い粒子を染着せしめた。

染着した粒子を遠心分離器にて濾別して前記と同様に大量の水で水洗した後、真空乾燥器にて乾燥した。乾燥後の粒子をサイクロン型の分級器で 7μ 以上の粒径の粒子を除いた。

粗大粒子を除いた着色された粒子25部を1,1-ビス(プロモフェニル)メタン75部と混合し、ボールミルにて10時間の分散操作を行い試験用インク組成物を得た。

得られたインク組成物を第1図に示したヘッド構造を有する記録装置で印字テストを行った。第1図におけるノズル1の近傍に設けられた電極2に直流電源3から直流電圧(350V)が画像信号に従ってon-offされ、記録紙4に対してインク5が吐出され画像が形成される。またインクを吐出させるためにインクには $500\text{gf}/\text{cm}^2$ の

ベンザルコニウム塩類などの4級アミン類等の陽イオン系界面活性剤；パーフルオロアルキルリン酸エステル類、パーフルオロアルキルカルボン酸塩類、パーフルオロアルキルベタイン類等のフッ素系界面活性剤等が挙げられる。

[実施例]

以下、実施例によって、本発明を具体的に説明する。なお、各実施例に記載の各成分の量は重量基準である。

実施例1

セルロース粉末150部を二硫化炭素60部と混合し、25℃において5時間放置した後、7%水酸化ナトリウム水溶液1400部に投入し溶解し、更にポリエチレングリコール200部を投入、溶解した。

この溶液を約 5μ の直径を有するノズルから60気圧の圧力で霧状に噴射して液滴を形成し、その滴を4%硫酸水溶液からなる浴中に導入せしめて再生セルロース球形粒子を得た。得られた粒子を遠心分離器にて濾別した後、更に大量

の圧力がかけられている。このインクを用いて得られた画像は鮮明であり、また得られた画像を水中に浸してもまったく画像に変化はなかった。

実施例2

酢酸ビニル	70部
アクリル酸メチル	30部
過酸化ベンゾイル	1部

を混合した。

この溶液を1%ステアリン酸ナトリウム溶液200部に十分攪拌しながら加え、この混合物を窒素ガスを通じながら60℃で10時間攪拌を続けた。

得られた粒子を遠心分離器で濾別し、この粒子を水酸化ナトリウムの10%アセトン溶液中に懸濁せしめ、40時間還流加熱した。

固型分を濾紙で濾過し、更にアセトン/水=3/1の溶液で洗浄-濾別の操作を繰返した。

リアクティブ・レッド74	2%
水	68%
アセトン	30%

からなる溶液 200部に対して、濾別して得られた上記固型粒子 4部を投入した後、20%水酸化カリウム水溶液を20部加えて10時間攪拌を続けて染色操作を行った。

遠心分離器で粒子を濾別した後、再び着色した粒子をメタノール中に懸濁し、遠心分離器で濾別した。このメタノールによる洗浄を繰返した後、真空乾燥器により粒子を乾燥し、分級器で1 μ m以上の粒子を除いた。

上記操作により得られた着色粒子30部にプロモフェニルフェニルメタン70部を加え、ボールミルで10時間分散を行い試験用インク組成物を得た。

得られたインク組成物を実施例1と同様に試験したところ、画像濃度の高い鮮明な画像が得られた。また水中に画像を浸しても画像に変化は認められなかった。

実施例3

コーンスターチ	10部
アクリル酸	40部

洗浄、分級、乾燥を行い着色粒子を得た。

着色粒子25部にプロモナフタレン75部を加え、ボールミルで10時間分散せしめて記録用インク組成物を得た。得られたインク組成物を用いて実施例1と同様に印字を行ったところ、画像濃度の高い鮮明な画像が得られた。

比較例

実施例3で得られた着色前の粒子 8部を

ベーシック・ブルー8	4部
水	96部

からなる溶液中に2昼夜浸漬し、実施1、2と同様に洗浄、乾燥、分級して着色された粒子を得た。

着色粒子	25部
プロモナフタレン	75部

をボールミルで分散して試験用インク組成物を得た。このインク組成物を実施例1と同様に試験を行ったところ、電界を印加しても十分粘度が高くならず、鮮明な画像が得られなかった。

〔発明の効果〕

ジエチレングリコールジメタアクリル酸	20部
水酸化ナトリウム	20部
過硫酸カリウム	0.2部
水	150部

よりなる溶液を0.6%のソルビタンモノラウレートを溶解したヘキサン 300部に十分に攪拌しながら添加し、窒素気流中50℃にて3時間の加熱を攪拌しながら行った。

得られた粒子を遠心分離器にて濾別した後、アセトン中に再懸濁し、再び濾別した。この洗浄操作をアセトン、80%メタノール水溶液を用いて繰返した。

リアグティブブラック17	3%
水	67%
メタノール	30%

からなる溶液 200部に対して、洗浄、濾別して得られた前記粒子 4部を投入し、20%の水酸化カリウム溶液20部を加えて5時間攪拌を続けて染色操作を行った。実施例1、2と同様に濾別、

以上説明したように、本発明のインク組成物を用いることによって高濃度で耐水性のある画像が得られるばかりではなく、他のインク組成物に比較して電気粘性効果の大きなインク組成物を与えることができる。特に染色前の粒子を用いるよりも大きな電気粘性効果を与える傾向も見られた。この効果を生じせしめる機構は明らかではないが、染着した反応染料に含まれるスルホン酸、カルボン酸等のイオン性基による効果があるものと推定される。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、この発明のインク組成物を用いるのに適した装置の一例の説明図である。

1…ノズル、2…電極、3…直流電源、4…記録紙、5…インク。

特許出願人 株式会社リコー
代理人 弁理士 小松 秀 岳
代理人 弁理士 旭 宏
代理人 弁理士 加々美 紀雄

図 1

